



# PATENTSCHRIFT

— № 193350 —

KLASSE 12<sup>p</sup>. GRUPPE 9.

AUSGEGEBEN DEN 21. DEZEMBER 1902.

## ACTION-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von Aminoxyderivaten des Phenylnaphtimidazols.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 3. November 1904 ab.

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft geben Hinsberg und Kohler (Band XXIX [1896], Seite 1500) kurz an, daß die Benzylidenverbindung des o-Naphtyldiamins in eine Imidazolbase (Phenylnaphtimidazol) übergeführt werden kann. Diese Beobachtung scheint, wie die Literatur ergibt, nicht weiter verfolgt worden zu sein, insbesondere ist über die Herstellung und Verwendung von Phenylnaphtimidazol und dessen Derivaten in der Technik nichts bekannt geworden.

Es wurden nun eine Reihe von Derivaten des Phenylnaphtimidazols hergestellt, welche sich als sehr reaktionsfähige Körper und als wertvolle Ausgangsmaterialien für die Farbstoffdarstellung erwiesen. Diese neuen Imidazole der Naphtalinreihe werden wie folgt hergestellt:

Als Ausgangsmaterial dienen diejenigen Diaminonaphtolsulfosäuren, welche aus Aminonaphtolsulfosäuren erhalten werden, die in saurer und alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen verschiedene Farbstoffe geben, indem man diejenigen Monoazofarbstoffe reduziert, die durch Kombination einer solchen Aminonaphtolsulfosäure mit einer Diazoverbindung in saurer Lösung entstehen. Auf diese o-Diaminonaphtolsulfosäuren läßt man Nitrobenzaldehyd oder dessen Derivate einwirken, führt die entstandenen Nitrobenzylidenverbindungen in Nitrophenylnaphtylimidazole über und reduziert die in dem Phenylrest sich befindende Nitrogruppe.

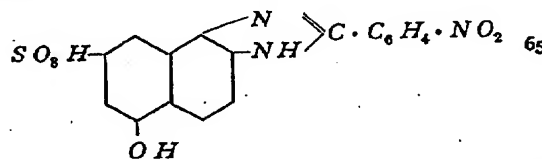
Dabei hat sich gezeigt, daß die Bildung der Imidazolbase aus der Benzylidenverbin-

dung der o-Diaminonaphtolsulfosäure sehr leicht schon beim Kochen in saurer Lösung stattfindet; diese glatte Bildung des Imidazolderivates war um so überraschender, als das Benzyliden-o-naphtyldiamin selbst von schwachen Oxydationsmitteln nicht angegriffen wird und erst durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung in der Wärme in die Anhydrobase übergeführt werden kann.

### Beispiel i.

25,4 Teile der 1.2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt; man erwärmt auf etwa 50° und läßt eine Lösung von 15,1 Teilen m-Nitrobenzaldehyd in 30 Teile Alkohol zufließen. Es bildet sich sofort ein voluminöser gelblicher Niederschlag der Benzylidenverbindung; man gibt nun 20 Teile Salzsäure von 12° Bé. zu, erwärmt bis zum Kochen und läßt einige Zeit am Rückflußkühler sieden. Nach dem Erkalten filtriert man die ausgeschiedene m-Nitrophenyloxynaphtimidazolsulfosäure ab.

Diese Säure, welcher ihrer Bildung nach folgende Konstitution zukommt:

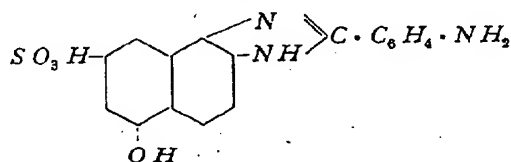


ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, sie löst sich leicht in ver-

dünnten wässrigen, fixen oder kohlensauren Alkalien und kann aus diesen Lösungen durch Säurezusatz wieder ausgefällt werden.

Zur Reduktion des Nitroimidazolderivates löst man von diesem 39 Teile in 6 Teile calcinierter Soda und 500 Teile heißen Wassers, gibt zu der auf etwa 90° erwärmten Lösung

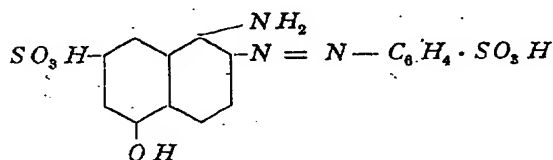
30 Teile einer 30prozentigen Essigsäure zu und trägt nach und nach 75 Teile Eisenspäne unter gutem Rühren ein. Nach beendeter Reduktion wird mit Soda alkalisch gemacht, vom Eisenschlamm filtriert und aus der hellbraun gefärbten Lösung das Aminoimidazolderivat:



durch Ansäuern als grauer Niederschlag erhalten. Das Produkt ist leicht löslich in verdünnten fixen oder kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäure oder Essigsäure gefällt. Die alkalische Lösung des amidierten Imidazols läßt sich mit Diazoverbindungen kombinieren, wobei substantiv färbende Baumwollfarbstoffe von gelbroter bis bläuroter Nuance entstehen, die

sich auf der Faser diazotieren und entwickeln lassen.

Für die Darstellung der neuen amidierten Imidazole ist die vorherige Isolierung der Diaminonaphtholsulfosäure nicht erforderlich, man kann vielmehr unmittelbar die Reduktionslösung verwenden, welche man bei der Spaltung des entsprechenden Monoazofarbstoffes, z. B. des Azofarbstoffes:



erhält.

#### Beispiel 2.

Eine neutrale Lösung von 23,9 Teilen 1.8-Aminonaphthol-4-sulfosäure wird mit Salzsäure schwach angesäuert und mit der Diazoverbindung aus 23 Teilen kristallisiertem sulfanilsauren Natrium, 45 Teilen Salzsäure (12° Bé.) und 6,9 Teilen Natriumnitrit gekuppelt. Man rührt längere Zeit, erwärmt auf etwa 50° und gibt eine Lösung von 45 Teilen Zinnchlorür ( $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) in 50 Teilen Salzsäure (12° Bé.) hinzu. Nach etwa 10 Minuten läßt man in das erhaltene Reduktionsgemisch eine warme Lösung von 15 Teilen m-Nitrobenzaldehyd in 50 Teilen Alkohol unter Rühren langsam einlaufen. Durch mehrstündiges Rühren bei 60 bis 70° bewirkt man die Kondensation zum Imidazol. Dieses scheidet sich als gelber kristallinischer Körper aus. Nach dem Abfiltrieren wird die Nitroverbindung durch heiße Sodalösung vom Zinn befreit und aus der Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Trocken bildet sie ein in Wasser schwer lösliches graugelbes Pulver.

Man trägt die Nitroverbindung in ein kochendes Gemisch von 100 Teilen Eisenspänen, 10 Teilen Salzsäure (12° Bé.) und

Wasser ein, fällt nach vollendeter Reduktion das Eisen mit Soda aus, filtriert und säuert mit Salzsäure an.

Das so gewonnene 3-Aminophenyl-8-oxy-4-sulfo-1.2-naphthimidazol kann aus Natriumacetatlösung umkristallisiert werden. Man erhält so ein schwach gefärbtes Pulver, das sich schwer in Wasser, leicht in warmem Natriumacetat, sehr leicht in Soda und auch etwas in Salzsäure löst.

#### Beispiel 3.

Analog den Angaben im vorigen Beispiel werden 34 Teile 1.8-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure in die 1.2-Diamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure übergeführt. Zum Reaktionsgemisch, einem grauen Brei, werden 15 Teile p-Nitrobenzaldehyd, in 100 Teilen Alkohol und 25 Teilen Eisessig heiß gelöst, bei etwa 60° unter Rühren zugetropft. Es entsteht eine gelbe Lösung, deren Farbe allmählich an Intensität zunimmt. Nach fünfständigem Rühren bei 70° wird die Lösung mit Kochsalz gesättigt, worauf beim Erkalten das Nitroimidazol sich abscheidet.

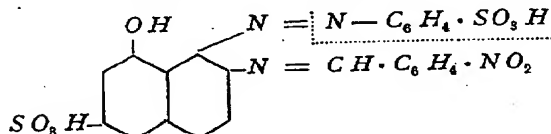
Durch Auskochen mit Soda und Filtrieren wird es gereinigt und dann durch Salzsäure und Kochsalz gefällt als gelbbraunes Pulver,

das sich sehr leicht in Wasser mit gelber Farbe löst, die durch Alkali intensiver wird. Durch Reduktion, z. B. mit Eisenchlorür, geht vorstehende Nitroverbindung in das entsprechende 4-Aminophenyl-8-oxy-3-6-disulfo-1-2-naphtimidazol über, das aus der vom Eisen durch Soda befreiten Reduktionslauge durch Salzsäure, eventuell unter Zusatz von Kochsalz, abgeschieden wird. Getrocknet bildet es ein braunes Pulver, welches ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkalien ist.

### Beispiel 4.

15 Eine durch Reduktion des Farbstoffes:  
Sulfanilsäure-azo-2-Amino-5-naphtol-7-sulfo-  
säure erhaltene, 25,4 Teilen 1.2-Diamino-  
5-naphtol-7-sulfosäure entsprechende saure  
Lösung wird mit der molekularen Menge  
20 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd-6-sulfo-  
säure 6 Stunden im Dampfbade erwärmt,  
dann mit Kreide neutralisiert und mit Eisen-  
chlorür reduziert. Aus der eisenfreien Lösung  
wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure  
25 durch Kochsalz das 3-Amino-4-dimethyl-  
amino-6-sulphophenyl-5-oxy-7-sulfo-1.2-napht-  
imidazol ausgesalzen. Getrocknet bildet es  
ein braunes Pulver, das sich in Wasser sehr  
leicht löst.

30 Eine weitere Vereinfachung des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß man die Bildung der Benzylidenverbindungen der Diaminonaphtolsulfosäure mit der Imidazolbil-



40 aus der Reaktionsmasse annähernd die berechnete Menge der durch Abspaltung regenerierten Sulfanilsäure gewonnen und identifiziert werden konnte. Andererseits wurde  
45 in Übereinstimmung mit den Angaben von Meldola (Journ. of the Chem. Society, Band 59 [1891], Seite 701 ff.), welcher bei

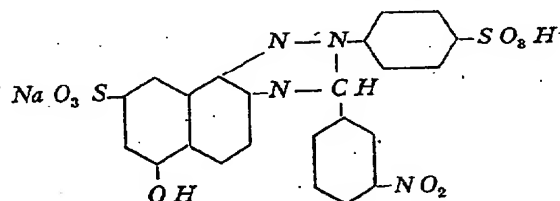
derung unter Reduktion der Nitrogruppe vereinigt.

Wird nämlich die durch Einwirkung von Nitrobenzaldehyden auf o-Aminoazofarbstoffe in der Kälte entstandene Nitrobenzylidenverbindung unmittelbar in überschüssiges Reduktionsmittel eingetragen, so findet unter Spaltung der Azogruppe und gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppe die Bildung des Aminoimidazols statt.

### Beispiel 5.

Der aus 24 Teilen 2.8 - Aminonaphtol-6-sulfosäure und der Diazoverbindung von 17,3 Teilen Sulfanilsäure in saurer Kombinationsflüssigkeit erhaltene Monoazofarbstoff wird mit 15,1 Teilen p-Nitrobenzaldehyd, die vorher in dem doppelten Gewicht Alkohol gelöst waren, verrührt. Die sofort sich bildende Benzylidenverbindung trägt man in eine etwa 60° warme Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür und konz. Salzsäure ein und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Die bei der Reduktion sich intermediär bildende Benzylidenverbindung der Diaminonaphtolsulfosäure geht sofort in das Imidazol bzw. in das entsprechende Amino-derivat über.

Daß bei dieser Arbeitsweise lediglich 90% Phenylnaphtimidazolderivate entstehen und nicht Triazinderivate, wurde dadurch bestätigt gefunden, daß bei der Reduktion der nachfolgenden Benzylidenverbindung:



ohne Spaltung des Triazinringes ein Aminotriazinderivat erhalten wird. Das entstehende  
60 Produkt zeigte den für die Aminotriazine charakteristischen süßen Geschmack, und die

Analyse des Produktes ergab einen Stickstoffgehalt von 10,77 Prozent, während sich für das Mononatriumsalz der Triazinsulfosäure ein solcher von 10,24 Prozent berechnete.

An Stelle der in den vorstehenden Beispielen erwähnten Diaminonaphtolsulfosäuren lassen sich auch diejenigen verwenden, welche durch Reduktion der in saurer Lösung erhaltenen Farbstoffabkömmlinge der Aminonaphtoldisulfosäure *H*, Aminonaphtolsulfosäure *S*, Aminonaphtolsulfosäure *R* und anderer Aminonaphtolsulfosäuren entstehen, die in saurer oder alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen verschiedene Farbstoffreihen liefern.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Amino-oxyderivaten des Phenylnaphtimidazols,

darin bestehend, daß man o-Diamino-naphtolsulfosäuren durch Einwirkung von Nitroderivaten des Benzaldehyds in die entsprechenden Benzylidenverbindungen überführt, diese durch Erwärmen in saurer Lösung in die Imidazole umwandelt und alsdann die Nitrogruppe reduziert, oder die Imidazolbildung und die Reduktion der Nitrogruppe in der Weise zu einer Operation vereinigt, daß man auf die Benzylidenverbindungen der o-Aminoazofarbstoffe saure Reduktionsmittel im Überschuß einwirken läßt.